

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-321346

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl. H01L 35/14

(21)Application number : 08-158920

(71)Applicant : KOKUSAI CHODENDO SANGYO
GIJUTSU KENKYU CENTER
TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.1996

(72)Inventor : TERASAKI ICHIRO
YAKABE HISATAKA

(54) THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND THERMOELECTRIC CONVERTER

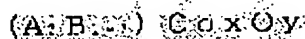
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise the Zeebeck factor for use over a wide temp. range by forming a thermoelectric conversion material composed of a composite oxide contg. a 3d transition metal selected among Fe, Co and Ni.

SOLUTION: The thermoelectric conversion material is composed of substances (Co type oxides) shown by the element compsn. formula I (A is Li, Na, or K, $1 \leq x \leq 2$, $2 \leq y \leq 4$) and partly substituted element compsn. formula II (A is Li, Na, or K, B is Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Bi or Te $0 < z < 1$, $1 \leq x \leq 2$, $2 \leq y \leq 4$), mixed with sodium carbonate, etc., and backed to form a Co type composite oxide having an extremely high Zeebeck factor held approximately const. over a wide temp. range from room temp. to 400° C or more and this value can be maintained at about liq. nitrogen temp.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-321346

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 35/14

H 0 1 L 35/14

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-158920

(22) 出願日 平成8年(1996)5月29日

(71) 出願人 391004481

財団法人国際超電導産業技術研究センター
東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発
ビル6階

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社
東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 寺崎 一郎

東京都江東区東雲一丁目14番3 財団法人
国際超電導産業技術研究センター 超電
導工学研究所内

(74) 代理人 弁理士 加茂 裕邦

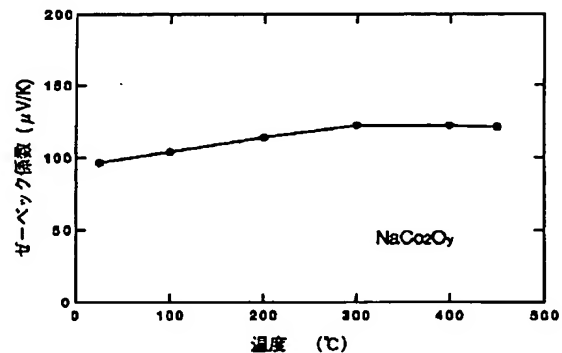
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料及び熱電変換素子

(57) 【要約】

【課題】液体窒素温度から400℃以上の広い温度範囲にわたって高い熱電変換特性を有し、しかも安価で且つ毒性もない熱電変換材料及びこれらを用いてなる熱電変換素子を得る。

【解決手段】Fe、Co及びNiからなる群から選ばれた3d遷移金属を含む複合酸化物からなることを特徴とする熱電変換材料、Feイオン、Coイオン及びNiイオンからなる群から選ばれた非整数の価数pを持つ3d遷移金属イオンを含む複合酸化物からなることを特徴とする熱電変換材料、該非整数の価数pを持つ3d遷移金属イオンを含む複合酸化物が、価数pが3<p<4であるCo^{p+}イオンを含む複合酸化物である熱電変換材料等、及びこれら熱電変換材料を用いてなることを特徴とする熱電変換素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】Fe、Co及びNiからなる群から選ばれた3d遷移金属を含む複合酸化物（但し、該複合酸化物を構成する他の元素はLi、Na、Kからなる群から選ばれた元素、又は、Li、Na、Kからなる群から選ばれた元素及びMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Bi、Teからなる群から選ばれた元素である）からなることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項2】Feイオン、Coイオン及びNiイオンからなる群から選ばれた非整数の価数pを持つ3d遷移金属イオンを含む複合酸化物（但し、該複合酸化物を構成する他の元素イオンはLi、Na、Kからなる群から選ばれた元素イオン、又は、Li、Na、Kからなる群から選ばれた元素イオン及びMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Bi、Teからなる群から選ばれた元素イオンである）からなることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項3】上記非整数の価数pを持つ3d遷移金属イオンを含む複合酸化物が、価数pが $3 < p < 4$ であるCo^{p+}イオンを含む複合酸化物である請求項2記載の熱電変換材料。

【請求項4】元素組成式 $A C_o x O_y$ （式中、AはLi、Na又はKであり、xは $1 \leq x \leq 2$ 、yは $2 \leq y \leq 4$ である）で表わされる物質からなることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項5】元素組成式 $(A Z_{B1-z}) C_o x O_y$ 〔式中AはLi、Na又はK、BはMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Bi又はTeであり、zは $0 < z < 1$ の範囲であり、xは $1 \leq x \leq 2$ 、yは $2 \leq y \leq 4$ である〕で表わされる物質からなることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項6】上記元素組成式において、AがNaである請求項4又は5記載の熱電変換材料。

【請求項7】上記元素組成式において、AがNaであり、BがSrである請求項5記載の熱電変換材料。

【請求項8】請求項1、2、3、4、5、6又は7に記載の熱電変換材料を用いてなることを特徴とする熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電変換材料及びこれを用いてなる熱電変換素子に関し、より具体的には液体窒素温度（-196℃）から400℃以上までの温度領域にわたって高い熱電変換特性を有する熱電変換材料及びこの熱電変換材料を用いてなる熱電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】熱電発電（熱電気発電）は、ゼーベック効果すなわち異なる二種の金属やp型半導体とn型半導体等の異なる熱電発電材料を熱的に並列に置き、電氣的に直列に接続して、接合部間に温度差を与えると、両端に熱起電力が発生する熱電効果を利用して、熱エネルギーを直接電力に変換する技術であり、外部に負荷を接続して閉回路を構成することにより回路に電流が流れ、電力を取り出すことができる。この技術は僻地用電源、宇宙用電源、軍用電源等として一部で実用化されている。

【0003】図1は、その熱電発電素子の一態様を原理的に説明する模式図であり、熱電変換材料としてn型半導体とp型半導体とを組み合わせたものである。図1中、1はp型半導体、2はn型半導体、3は高温側接合部、4は低温側接合部であり、Qは高温熱源、Thは高温側温度、Tcは低温側温度を示し、またSは絶縁空間である。図示のとおり高温側接合部には高温側電極5を共通に設け、低温側接合部には低温側電極6、7が別個に設けられている。この態様の熱電発電素子において、高温側接合部3と低温側接合部4との間に温度差 $\Delta T = T_h - T_c$ を与えると、両電極間（5と6及び7との間）に電圧が発生する。それ故低温側の両電極6と7との間に負荷（R）を接続すると電流（I）が流れ電力（W）として取り出すことができる。

【0004】この種の熱電発電素子において、その電気出力Wは次式（1）で表わされる。ここで式（1）中、I：電流、R：負荷抵抗、S：熱電能、 $\Delta T = T_h - T_c$ 、r：内部抵抗、 $m = R/r$ である。

【数 1】

$$W = I^2 R = S^2 \Delta T^2 \times \frac{m}{r(m+1)^2} \quad (1)$$

【0005】式（1）から明らかとなおり、電気出力Wは、高温側温度と低温側温度との差に大きく依存し、 ΔT の2乗に比例している。ところが材料の一端を加熱したときに ΔT がどのくらい得られるかは、材料の熱伝導率 κ （及び入熱Q、材料サイズ）によって決ってしまう。このため ΔT を飛躍的に大きくすることはできず、 ΔT をより大きくする工夫としては、せいぜい低温側の放熱を促進させるぐらいのものである。

【0006】一方、そこで用いられる熱電素子材料自体については、これまでn-Bi₈₈Sb₁₂、n-PbTe

(0.055mol%PbI₂)、p-Bi₂Te₃(55)+Sb₂Te₃(45)その他各種のものが知られているが、これらの熱電素子材料は、通常、以下に述べるとおりの性能指数Z（又は無次元性能指数ZT）によって評価される。

【0007】まず熱電変換素子の最大効率 η_{\max} は次式（2）で与えられる。但し、式（2）中、 $Z = S^2 / \rho \kappa$ 、S=ゼーベック係数、 ρ =電気抵抗率、 κ =熱伝導率、Th=高温側温度、Tc=低温側温度、 $T = (T_h + T_c) / 2$ である。

【数 2】

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \times \frac{\sqrt{ZT+1} - 1}{\sqrt{ZT+1} + T_c/T_h} \quad (2)$$

【0008】上記式(2)において、例えば $T_h = 1300\text{K}$ 、 $T_c = 300\text{K}$ であるとする、 $ZT = 1$ の場合、 $\eta_{\max} = 13.8\%$ となり、また同じ温度差 1000K で、 $ZT = 2$ の場合には $\eta_{\max} = 21.9\%$ となる。図2はこれまで知られている種々の熱電材料についての性能指数(Z)と温度変化の関係を示すものであるが〔昭和63年2月28日、(社)電気学会発行「新版電気工学ハンドブック」第848頁〕、その性能は概ね $ZT = 1$ の壁を超えてはいない。この理由は、前記 S 、 ρ 、 κ は、本質的にすべてキャリア濃度の関数であり、独立に変化させることは極めて難しいという事情によるものである。

【0009】実際、これまで様々な材料が熱電変換材料の候補として合成されてきたが、 $ZT = 1$ を大きく上回るものは未だ発見されていない。また、特に低温度領域すなわち室温から 400°C ないし 500°C 程度の温度領域で有効な熱電変換材料は、何れも温度依存性が大きいという問題点があった。例えば図2中に示される $\text{p-Bi}_2\text{Te}_3$ (55) + Sb_2Te_3 (45)は優秀な熱電変換材料であるが、図2から明らかとなおり良好な特性を示す温度範囲は非常に狭い。

【0010】熱電変換材料は、温度差から起電力を取り出したり、逆に電力を加えてヒートポンプとして冷却又は加熱に用いられる材料であるから、狭い温度範囲でしか良い特性が得られないのでは、その効果は半減してしまうことになる。熱電変換材料を特に発電に用いる場合には、前記式(2)から明らかとなおり、その熱電変換素子の最大効率は高温側と低温側との温度差に大きく依存することから、温度差を大きくとれないのでは(すなわち、大きい温度差があってもそれを有効に利用できないのでは)意味が薄い。

【0011】また、従来産業用に用いられている代表的な熱電変換材料は Bi_2Te_3 系のものであるが、これを構成する元素 Te の価格がやや高価であるという問題点があり、またそのドーパントとしては Sb 等の有毒な元素を必要とするため、その製造上及び使用上、毒性に関する注意が必要であるばかりか、製品が使用終了後に廃棄された場合における環境への影響の点からしても好ましいものではない。

【0012】上記 Bi_2Te_3 系以外に実用化されている熱電変換材料としては PbTe 系、 SiGe 系、 FeSi_2 系などがある。このうち PbTe 系には Bi_2Te_3 系と同様に価格と毒性の問題があり、また SiGe 系の場合には Ge の材料費が Te より一層高価であるという問題がある。さらに FeSi_2 系の場合はそのような問題点はないものの、性能指数自体が決して高いとはいえ

ず、このため電力を取り出す発電用の材料としては不向きである。

【0013】ところで、従来、広い温度範囲で高い熱電変換特性を得るための手法として考えられているのは、異種の材料を接合して使用する方法であり、例えば日刊工業新聞社発行、上村、西田著「熱電半導体とその応用」p.95~100には、分割接合型熱電発電素子及びカスケード型熱電発電素子について紹介されている。これら素子は何れも高温で特性のよい材料と低温で特性のよい材料とを組み合わせる用いる手法であるが、このような素子は、その製造に手間がかかるばかりでなく、両材料の接合部分で熱抵抗が生じるほか、該接合部分の強度的な信頼性にも注意を払う必要があるなどの諸問題がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、従来の熱電変換材料における以上のような問題点を解決するためになされたものであり、例えば上記のような手法では既知の熱電変換材料を組み合わせる変換効率を高めようとするものであるが、本発明者等は単一の物質で広い温度範囲に有効な熱電変換材料について鋭意研究、開発を続けたところ、3d遷移金属を含む複合酸化物である鉄系酸化物、コバルト系酸化物及びニッケル系酸化物が優れた熱電変換特性を有し熱電変換材料としてきわめて有効であることを見出し、本発明に到達するに至ったものである。

【0015】すなわち、本発明は、アルカリ金属と鉄、ニッケル又はコバルトからなる3d遷移金属との複合酸化物又はそれらに一定の元素置換を施した複合酸化物からなり、液体窒素温度(-196°C)から 400°C 以上にも及ぶ広い温度範囲で高い熱電変換特性を有し、しかも安価で且つ安全な熱電変換材料及びこの熱電変換材料を用いた熱電変換素子を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、 Fe 、 Co 及び Ni からなる群から選ばれた3d遷移金属を含む複合酸化物からなることを特徴とする熱電変換材料(但し、該複合酸化物を構成する他の元素は Li 、 Na 、 K からなる群から選ばれた元素、又は、 Li 、 Na 、 K からなる群から選ばれた元素及び Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Y 、 Bi 、 Te からなる群から選ばれた元素である)を提供し、また本発明は Fe イオン、 Co イオン及び Ni イオンからなる群から選ばれた非整数の価数 p を持つ3d遷移金属イオンを含む複合酸化物からなることを特徴とする熱電変換材料(但し、該複合酸化物を構成する他の元素イオンは Li 、 Na 、 K からなる群から選

ばれた元素イオン、又は、Li、Na、Kからなる群から選ばれた元素イオン及びMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Bi、Teからなる群から選ばれた元素イオンである）を提供し、さらに本発明は、上記非整数の価数pを持つ3d遷移金属イオンを含む複合酸化物が、価数pが3<p<4であるCo^{p+}イオンを含む複合酸化物である熱電変換材料を提供する。

【0017】また本発明は、元素組成式ACoxOy（式中AはLi、Na又はKであり、xは1≤x≤2、yは2≤y≤4である）で表わされる熱電変換材料を提供し、また本発明は、元素組成式(AzB1-z)CoxOy（式中、AはLi、Na又はK、BはMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Bi又はTe、zは0<z<1であり、xは1≤x≤2、yは2≤y≤4である）で表わされる熱電変換材料を提供し、さらに本発明は以上の熱電変換材料を用いてなることを特徴とする熱電変換素子を提供する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明に係る上記熱電変換材料は、金属的な伝導特性を示すにも拘わらず、ゼーベック係数の大きい物質からなる熱電変換材料である。通常の金属的な伝導特性を有する酸化物はゼーベック係数の値は小さいというのが一般的であるにも拘わらず、本発明におけるFe、Co及びNiからなる群から選ばれた3d遷移金属を含む複合酸化物では、ゼーベック係数のみが異常に大きいという特性を持っており、この点できわめて特異的である。

【0019】すなわち、通常の金属の場合、抵抗率

“ρ”と移動度“μ”との関係は、式 $\rho = 1 / (n \times e \times \mu)$ で表わされる。ただしnはキャリア濃度、eは電気素量である。したがって、一般的にキャリア濃度nが大きい程、また移動度μが大きい程、抵抗率ρが小さくなる。ところが、本発明に係る上記物質は抵抗率ρが小さくしかも移動度μも小さいという、金属的な伝導特性を有している。そして、この点通常の金属では、抵抗率ρが小さい物質のゼーベック係数は小さい（通常、数μV/K程度）。これに対して本発明に係る上記物質においては、下記の理由により、そのように大きいゼーベック係数を示し、熱電変換材料として優れた特性を有するものである。

【0020】通常の金属の場合、そのゼーベック係数Sは、通常式 $S = S_N + S_A$ 〔以下、式（3）とする〕で表わされ、 S_N 及び S_A はそれぞれ下記式で示される。ここで式中、 k_B はボルツマン定数、Tは温度、Eはエネルギー、 ϵ_F はフェルミエネルギー、 $\tau(E)$ は電子の散乱時間である。

【数 3】

$$S_N \propto -\frac{k_B}{e} \times \frac{k_B T}{\epsilon_F}$$

【数 4】

$$S_A \propto -\frac{k_B}{e} \times \frac{k_B T}{\epsilon_F} \times \frac{d\tau(E)}{dE}$$

【0021】上記式（3）において、通常は【数5】

$$\frac{d\tau(E)}{dE} \approx 0$$

であり、その結果ゼーベック係数Sは $S \approx S_N$ となる。そして一般的に $\epsilon_F \gg k_B T$ であるから、金属のゼーベック係数は小さいものとなり、また、

【数6】

$$\epsilon_F \propto n$$

であるために、キャリア濃度が増加する程ゼーベック係数は小さくなる。一方、本発明に係る熱電変換材料を構成する物質では $d\tau(E)/dE \neq 0$ であるためにゼーベック係数Sは $S = S_N + S_A$ と表わされ、 S_A 部分の寄与が大きいためにゼーベック係数が大きくなっている。また、ドーピングにより $d\tau(E)/dE$ の寄与を変化させることによって、ゼーベック係数と電気伝導率を独立に変化させることが可能である。

【数 5】

【数 6】

【0022】以下、3d遷移金属がCoである場合を例にして、これを中心に説明するが、Fe及びNiの場合についても同様である。3d遷移金属がCoである場合、本発明に係る熱電変換材料は元素組成式ACoxOy（式中、AはLi、Na又はKであり、xは1≤x≤2、yは2≤y≤4である）及びこの一部に元素置換を施した元素組成式(AzB1-z)CoxOy（式中、AはLi、Na又はK、BはMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Bi又はTe、zは0<z<1の範囲であり、xは1≤x≤2、yは2≤y≤4である）で表わされる一連の物質（以下「コバルト系酸化物」という）からなる熱電変換材料である。

【0023】コバルト系酸化物は物質自体としては既知のもので、電気伝導性や磁性について一部研究されているが、本発明に係るコバルト系酸化物は各種複合酸化物を製造する場合と同様にして製造することができる。例えば炭酸ナトリウムや酢酸ナトリウム等のアルカリ金属化合物と酸化コバルト、炭酸コバルト等のコバルト化合物等を均一に混合し、焼成することにより得られ、一部に元素置換を施したコバルト系酸化物を得る場合には、原料組成中置換元素を含む化合物（例えばSrを置換する場合には炭酸ストロンチウム等）を添加して製造される。また、コバルトを含む複合酸化物を単結晶として構成する場合には、その原料混合物を溶融し、その熔融物を徐冷しながら成長させることにより製造することができる。

【0024】本発明に係る上記コバルト系複合酸化物のゼーベック係数は非常に大きい。例えばコバルト系複合

酸化物の一つである NaCo_2O_y は金属的な電気伝導を示す物質であり、通常、このような物質のゼーベック係数は数 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度と低いものであるが、 NaCo_2O_y のゼーベック係数は、後記実施例1で述べるように、突出して大きいことが分かった。このことは、 NaCo_2O_y の熱起電力が従来熱電変換材料として一般的に用いられている Bi_2Te_3 等の縮退半導体とは異なる機構で発生していることを示唆している。

【0025】従来知られているような縮退半導体をベースとした熱電変換材料の場合には、電気伝導率はキャリア濃度の増加に伴って増加する一方、ゼーベック係数はキャリア濃度の増加に伴って減少してしまい、性能指数はキャリア濃度の関数として一意的に決定されてしまう。すなわち、その性能指数には最大値があり、異種元素をドーピングすることによってキャリア濃度を変化させても、性能指数はこの最大値を超えることができない。

【0026】しかし、コバルト系複合酸化物の場合には、縮退半導体とは異なる機構で熱起電力が生じているため、ドーピングによって電気伝導率とゼーベック係数とを独立に変化させることが可能である。換言すれば、大きなゼーベック係数を保ったまま、電気伝導率のみを大きくすることも可能であり、ドーピングによって、従来なかったような高い性能指数を得ることができる。

【0027】コバルト系複合酸化物のゼーベック係数は、性能指数が最も大きい Bi_2Te_3 系熱電変換材料のピーク値の約50%であるが、室温から400℃以上の広い温度範囲にわたってほぼ一定の値を示し、このため熱電発電材料として用いる場合には Bi_2Te_3 系熱電変換材料以上に有効である。また、本材料の構成元素は酸素、コバルト、ナトリウム（又はカリウム）等の元素であり、これらは原材料費が安く、毒性もないため、特に民生用に用いるのに大いに有利である。また室温よりも低温ではゼーベック係数は温度の低下にともなって減少するものの、液体窒素温度（-196℃）付近までは十分使用可能な値を維持するので、液化天然ガス（LNG）等の冷熱を利用した発電に利用することもできる。

【0028】コバルト系複合酸化物に関する以上の諸点はFeの複合酸化物及びNiの複合酸化物の場合についても同様であるが、それらの製造原料としては、鉄系複合酸化物の場合には、例えば炭酸ナトリウムや酢酸ナトリウム等のアルカリ金属化合物と酸化鉄、炭酸鉄等の鉄化合物が用いられ、またニッケル系複合酸化物の場合には、例えば炭酸ナトリウムや酢酸ナトリウム等のアルカリ金属化合物と酸化ニッケル、炭酸ニッケル、酢酸ニッケル等のニッケル化合物が用いられ、また一部に元素置換を施した鉄系複合酸化物又はニッケル系複合酸化物の場合には、原料組成中置換元素を含む化合物（例えばSrを置換する場合には炭酸ストロンチウム等）を添加して製造される。

【0029】また本発明においては、以上の鉄系複合酸化物、コバルト系複合酸化物又はニッケル系複合酸化物からなる熱電変換材料を用いることにより、温度差から起電力を取り出したり、逆に電力を加えてヒートポンプとして冷却又は加熱に用いる熱電変換素子を構成する。その熱電変換素子の構成の仕方としては、熱電変換材料を用いて熱電変換素子を構成する従来における態様と同様に構成することができ、その一例として熱電発電素子を構成する場合、例えば図1に示すような態様で構成することができる。

【0030】前述のとおり、図1においては、符号1及び2をそれぞれp型半導体及びn型半導体として説明しているが、本発明に係る熱電変換素子においてはこれら1及び2として示す材料の一方又は双方として上記鉄系複合酸化物、コバルト系複合酸化物又はニッケル系複合酸化物からなる熱電変換材料を組み合わせ使用し、高温側電極5、低温側電極6、7、或いは絶縁空間S等のその余の構成については前述と同様に構成される。

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこの実施例に限定されないことは勿論である。実施例1では組成 NaCo_2O_y （ $y \approx 4$ ）のコバルト酸化物について、実施例2では $(\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{Co}_2\text{O}_y$ （ $y \approx 4$ ）のコバルト酸化物について、さらに実施例3では組成 NaCo_2O_y （ $y \approx 4$ ）のコバルト酸化物を単結晶とした場合について記載している。

【0032】《実施例1》組成 NaCo_2O_y （ $y \approx 4$ ）のコバルト酸化物を合成し、その熱電特性等を測定、検討した。この材料の合成は次のように行った。原料として Na_2CO_3 及び Co_3O_4 の粉末を用いた。この2種類の原料粉を $\text{Na}:\text{Co}=1:2$ の組成比となるように均一に混合した。Naをやや多めにしたのは、合成の途中でNaが蒸発又は昇華する可能性を考慮したためである。得られた混合粉末を400kg/cm²の圧力でペレット状に成型し、温度860℃で8時間仮焼した。仮焼した試料を再び粉碎した後、Naを10wt%加えて混合し、500kg/cm²の圧力でロッド状等の所定の形状に成型した。その後温度860℃で10時間本焼成してサンプルを得、このサンプルについて評価試験を行った。

【0033】評価方法としては、まずX線回折法により所望の物質が得られているかを確認した。次に室温から450℃までの温度範囲において、ゼーベック係数と電気抵抗率とを測定した。ゼーベック係数の測定は以下のようにして行った。ロッド状に焼成したサンプルを電気炉内に入れて所定の温度に加熱しながら、サンプルの上端のみを別に加熱した。これによってサンプルの上端と下端との間には約5℃の温度差がつき、熱起電力が発生する。この起電力を電圧計で測定することにより、ゼーベック係数が求められる。電気抵抗率の測定はロッド状

に焼成したサンプルを電気炉内に入れて所定の温度に加熱し、直流4端子法を用いて行った。

【0034】図3～図5は以上の評価試験の結果であり、それぞれ、X線回折の結果を図3に、またゼーベック係数を図4に、電気抵抗率を図5に示す。図3においては酸化コバルト等のピークは観察されず、得られた材料が正に単相の NaCo_2O_y であることを示している。また図4のとおりゼーベック係数は室温から450℃までの温度範囲で $100\mu\text{V}/\text{K}$ から $120\mu\text{V}/\text{K}$ 程度まで緩やかに上昇している。さらに図5のとおり、電気抵抗についても上記と同じ温度範囲で $2.0\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ から $2.5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ へと緩やかに変化している。これらの測定結果は本材料が室温から400℃以上までの広い温度領域にわたって高い熱電特性を示すことを証明している。

【0035】《実施例2》ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率等の物性は、適当な元素をドーパントとして少量添加することによって変化させることができる。本実施例2では $(\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{Co}_2\text{O}_y$ ($y=4$) を合成し、その熱電特性等を測定した。合成方法は次のとおりである。すなわち原料として Na_2CO_3 、 SrCO_3 、 Co_3O_4 粉末を用いた。これら原料粉を $(\text{Na}, \text{Sr}) : \text{Co} = 1 : 2 : 2$ 、 $\text{Na} : \text{Sr} = 9 : 1$ の組成比となるように均一に混合した。Naをやや多めにしたのは合成途中でNaが蒸発又は昇華する可能性を考慮したためである。次いで得られた混合物を $400\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でペレット状に成型し、 860°C で8時間仮焼した。仮焼した試料を再び粉碎した後、Naを5wt%加えて混合し、 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で所定の形状に成型し、 800°C で10時間本焼成してサンプルを得た。

【0036】評価方法は、まずX線回折法により所望の物質が得られているかを確認した。次に、室温から450℃までの温度範囲において、ゼーベック係数と電気抵抗率とを測定した。測定方法は実施例1の場合と同じである。X線回折の結果を図6に、ゼーベック係数を図7に、電気抵抗率を図8にそれぞれ示す。図6から明らかとなり酸化コバルト、酸化ストロンチウム等のピークは観察されず、得られた材料が単相になっていることが分かる。またピークの位置が図3と比べて多少変化しており、SrとNaとが固溶していることを示している。

【0037】また図7のとおり、ゼーベック係数は室温から450℃までの温度範囲で $110\mu\text{V}/\text{K}$ から $140\mu\text{V}/\text{K}$ 程度まで緩やかに上昇している。これはストロンチウムをドーパすることによって特性が10%以上改善されたことを表わしている。さらに図8のとおり、電気抵抗は $3.5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ から $5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ となっており、ドーパなしの材料よりも高くなっているが、ドーパによって熱伝導度が低下すると考えられることから、性能指数はゼーベック係数が向上した分だけ向上してい

ると予想される。このように、この材料も室温から400℃以上に及ぶ広い温度領域にわたって高い熱電特性を示すことを証明している。

【0038】《実施例3》以上実施例1～2では多結晶焼結体を使用した。本実施例3では NaCo_2O_y ($y=4$) の単結晶を製造し、その熱電特性等を測定した。合成方法は次のとおりである。原料として Na_2CO_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を用いた。これら原料粉をNaとCoの組成比が1:1となるように均一に混合した。次いで得られた混合物を電気炉中で溶融し(溶融温度 $=900^\circ\text{C}$)、原料Naと等量のNaClを添加した後、徐冷速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で徐冷し、約2mm角の単結晶からなるサンプルを得た。

【0039】評価方法は、温度1K(絶対温度)から450℃までの温度範囲において、ゼーベック係数と電気抵抗率とを測定した。測定方法は実施例1の場合と同じである。図9にゼーベック係数(温度290Kまで)を、図10に電気抵抗率(温度230Kまで)を示している。図9から明らかとなり、ゼーベック係数は絶対温度17Kにおける $0\mu\text{V}/\text{K}$ から急激に上昇し、190K(≒液体窒素温度)では $50\mu\text{V}/\text{K}$ 強の値を示し、290Kではほぼ $90\mu\text{V}/\text{K}$ の値を示している。また図10のとおり、電気抵抗は $60\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ($=0.06\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)から漸次増大はするが、温度200Kでも $240\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ($=0.24\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)程度の値であり、以降上昇はするがその傾向は緩慢である。このように極低温以降、特に液体窒素温度から400℃以上に及ぶ広い温度領域にわたって有効な熱電特性を示すことを証明している。

【0040】

【発明の効果】以上のとおり、本発明に係る熱電変換材料は液体窒素温度から400℃以上に及ぶ広い温度範囲にわたって高い熱電変換特性を有し、また本材料は酸素、鉄、コバルト、ニッケル、ナトリウム(又はカリウム)等の元素で構成されているため、原材料費が安価であり、しかも毒性もないため、特に民生用に適用する場合に大いに有利であり、また室温よりも低温ではゼーベック係数は温度の低下にともなって減少するものの、液体窒素温度(-196°C)付近までは十分使用可能な値を維持するので、液化天然ガス(LNG)等の冷熱を利用した発電に利用することもできるなどすぐれた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱電発電素子の一態様を原理的に説明する模式図。

【図2】各種熱電材料についての性能指数(Z)と温度変化の関係を示す図。

【図3】実施例1における組成 NaCo_2O_y ($y=4$) のX線回折の結果を示す図〔縦軸は強度(Arbitrary Unit)〕。

【図4】実施例1における組成 NaCo_2O_y のゼーベック係数を示す図。

【図5】実施例1における組成 NaCo_2O_y の電気抵抗率を示す図。

【図6】実施例2における組成 $(\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{Co}_2\text{O}_y$ ($y \approx 4$) のX線回折の結果を示す図〔縦軸は強度 (Arbitrary Unit)〕。

【図7】実施例2における組成 $(\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{Co}_2\text{O}_y$ のゼーベック係数を示す図。

【図8】実施例2における組成 $(\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{Co}_2\text{O}_y$ の電気抵抗率を示す図。

【図9】実施例3における組成 NaCo_2O_y ($y \approx$

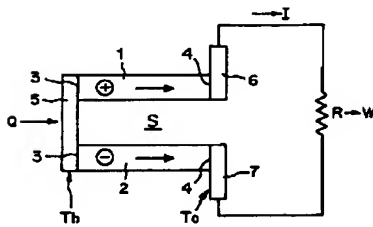
4) のゼーベック係数を示す図。

【図10】実施例3における組成 NaCo_2O_y の電気抵抗率を示す図。

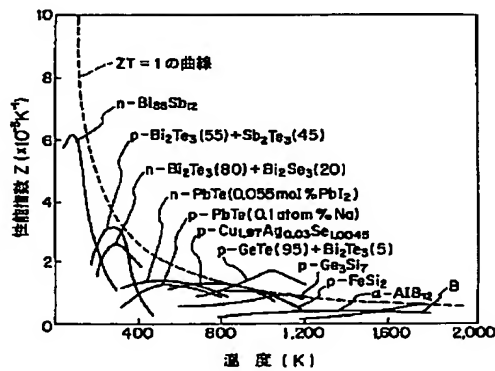
【符号の説明】

- 1 p型半導体
- 2 n型半導体
- 3 高温側接合部
- 4 低温側接合部
- 5 高温側電極
- 6、7 低温側電極
- S 絶縁空間

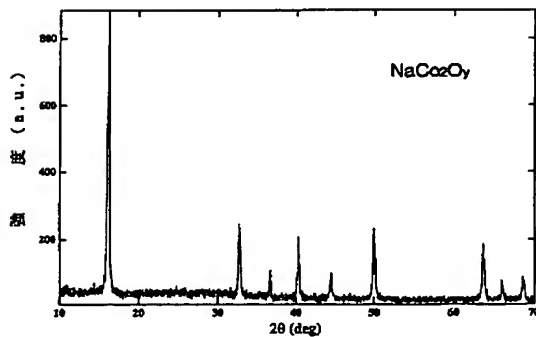
【図1】



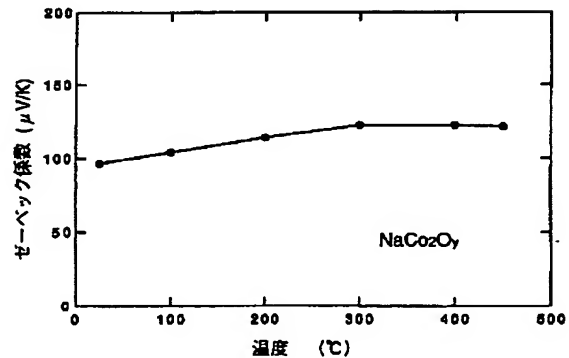
【図2】



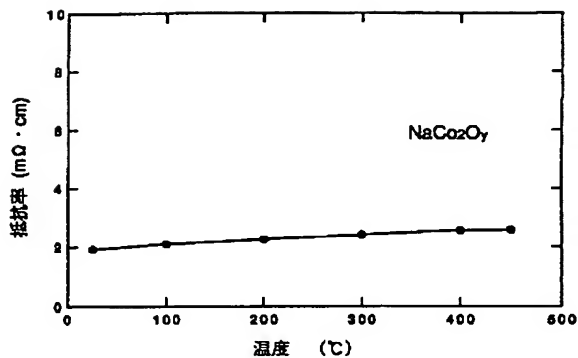
【図3】



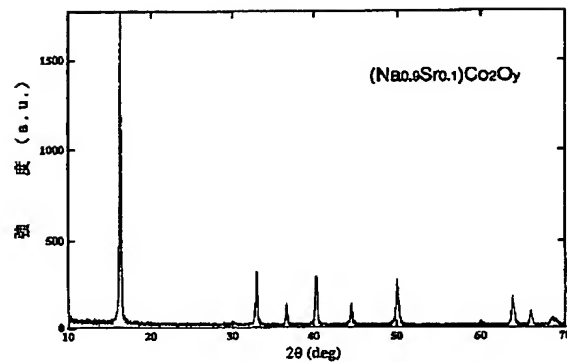
【図4】



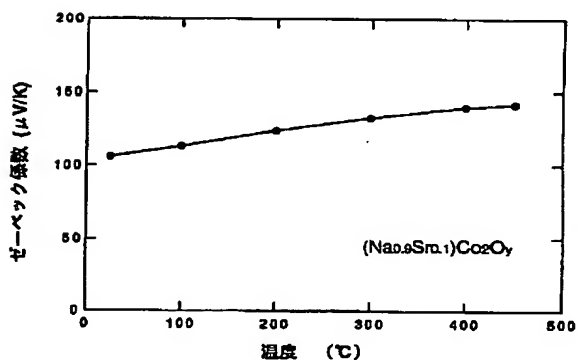
【図5】



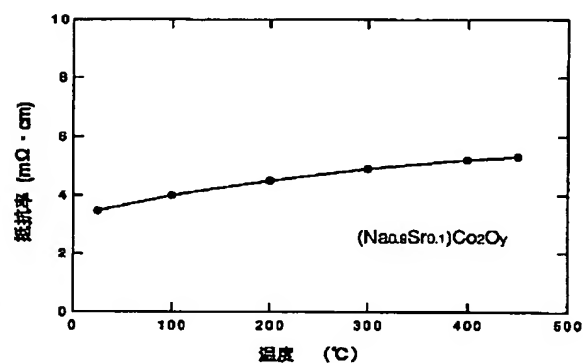
【図6】



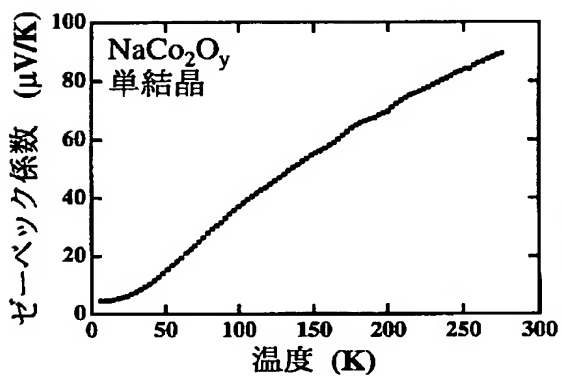
【図7】



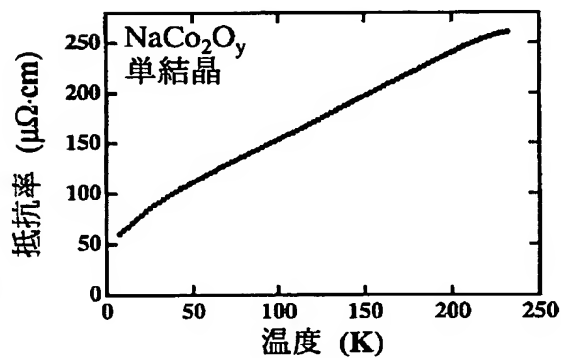
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 矢加部 久孝
東京都墨田区緑2-13-7 アーバンハイ
ツ両国911号